Die

Anile der Diacetylweinsäuren.

Beitrag zur Kenntnis substituirter Bernsteinsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

eingereicht und mit den beigefügten Thesen verteidigt

am 24. Jänner Vormittags 12 Uhr

von

Hans Reitter

aus Wien,

II. Unterrichtsassistent am chemischen Institut der Universität zu Bonn.

Opponenten:

Dr. phil. Ferd. Reuter, I. Unterrichtsassistent für anal. Chemie.
Dr. phil. Ferd. Hensel, Vorlesungsassistent.
Dr. phil. W. O. Emery, Assistent des Directors.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1891.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Seit einer Reihe von Jahren sind die beiden isomeren Säuren, Fumarsäure und Maleïnsäure Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen.

Nicht nur für die genannten Säuren selbst ist die Frage ihrer Isomerie von Interesse und Bedeutung. Viele andere Säuren, welche zu Fumarsäure und Maleïnsäure in einfachen chemischen Beziehungen stehen, wie ihre Homologen oder die Brommaleïnsäuren oder die substituirten Bernsteinsäuren, zeigen ähnliche Isomerieverhältnisse, ähnliche Übergänge ihrer Derivate. Eine Aufklärung der Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure würde also für die Erklärung der Isomerie dieser verwandten Säuren zum mindesten eine Grundlage abgeben. Andrerseits würde sich von eben dieser Grundlage aus vielleicht entscheiden lassen, wie weit das Gebiet der hierher gehörigen Isomerieen zu begrenzen sei, wie viele der Isomeriefälle, welche heute mit mehr oder weniger Berechtigung als Analoga der Fumarsäure und Maleïnsäure angesehen werden, eine andere Deutung erfahren müssten.

Zwei Theorieen nun versuchen gegenwärtig eine Erklärung für die Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure zu geben.

van t'Hoffs geistvolle Hypothese und die Ausführungen von J. Wislicenus suchen die Ursache der Isomerie in der räumlich verschiedenen Lagerung der Carboxylgruppen und entrücken dadurch das Problem dem Bereich der experimentellen chemischen Forschung.

CH . COOH	CH . COOH
COOH . CH	CH . COOH
Fumarsäure	Maleïnsäure

Dieser Umstand möge trotz der bestechenden Einfachheit der Erklärung nicht gering geschätzt werden. Die Anwendung stereochemischer Anschauungen soll volle Berechtigung haben, wenn es die Beurtheilung solcher Isomerieen gilt, welche sich thatsächlich der experimentellen chemischen Forschung entziehen. Räumliche Vorstellungen im van t'Hoffschen Sinn mögen auch einstweilen unser Causalitätsbedürfnis befriedigen bei Problemen, welche bisher noch nicht in dem Masse experimentell erforscht sind, so dass die Art der Isomerie zweifellos festgestellt wäre. Die Frage der Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure jedoch hat, dank einer grossen Anzahl von Experimentaluntersuchungen bereits eine Grundlage gewonnen, welche der Notwendigkeit der Stereochemie leicht entbehrt.

Die älteren Versuche über Fumarsäure und Maleïnsäure geben wenig Anhaltspunkte für eine Entscheidung über eine verschiedene Structur der beiden Säuren. Anschütz war der erste, welcher durch seine Untersuchungen dahin geführt wurde, für die beiden Säuren Structurformeln aufzustellen, welche bisher den Thatsachen Rechnung tragen. Das Studium der Aminsäuren und Imide der beiden Isomeren begründete die Ansicht, dass die Fumarsäure als Di-Carboxylsäure aufzufassen sei, der Maleïnsäure aber die Structur eines γ-Dioxylactons zuerkannt werden müsse.

CH . COOH	CH . C(OH)(OH)
‖	‖ O
CH . COOH	CH . CO
Fumarsäure	Maleïnsäure

Die Überführung des Phenylimides der Maleïnsäure in „Fumaranilsäure“ war eine der ersten Stützen dieser

Anschauungen. Der Lactonring der Maleïnsäure war gespalten, und durch Verseifen der Anilsäure war an dem γ-Kohlenstoffatom das zweite Carboxyl der Fumarsäure gebildet. Analog dieser von Anschütz und Wirtz[1]) beschriebenen Reaction erfolgte durch Anschütz und Reuter[2]) die Überführung des homologen Citraconanils in „Mesaconanilsäure".

Durch die letztgenannte Experimentaluntersuchung gewann das Studium der Anilsäuren und Anile zweibasischer Säuren in einer anderen Beziehung noch an Bedeutung. Es war dabei gelungen, Anilsäuren durch Vereinigung der Säureanhydride mit Anilin in indifferenten Lösungsmitteln bei niedriger Temperatur darzustellen. Auch die Anile liessen sich aus den Anilsäuren bei verhältnismässig niedriger Temperatur (Siedep. des Acetylchlorides oder des Chloroforms) leicht gewinnen. So wurden diese früher durch Pyroreactionen erhaltenen Derivate wertvolle Hilfsmittel für Constitutionsfragen, da moleculare Umlagerungen unter so gewählten Versuchsbedingungen nicht wohl angenommen werden können.

Neue Entdeckungen ergaben neue Gründe für die Wahrscheinlichkeit der Theorie der Dioxylactone, wenngleich die frühere Auffassung der Anilsäuren eine Modification erfahren musste.

Es gelang nämlich Anschütz und Gautier[3]), eine der bekannten, von Griess aus Asparagin erhaltenen, Fumaraminsäure isomere Maleïnaminsäure darzustellen. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Maleïnsäureanhydrid entstand das Ammoniaksalz dieser Aminsäure, daraus konnte die Maleïnaminsäure selbst leicht abgeschieden werden. Bedeutsame Resultate ergab das Verhalten dieser neuen

1) Ann. 239, 178.
2) Ann. 254, 129.
3) Ann. 259, 137.

Verbindung gegen Alkalien. Wässeriges Alkali spaltet aus derselben leicht Ammoniak ab und regenerirt Maleïnsäure, eine energischere Einwirkung von alkoholischem Kali führt — analog dem Wirtz'schen Maleïnanil — zu Fumarsäure.

Auch für diese Erscheinungen giebt die Theorie der Lactone eine natürliche Erklärung. Wie das einfachste organische Säureanhydrid, CO_2, Ammoniak addirt unter Bildung von carbaminsaurem Ammoniak

$$O{=}C{=}O + 2NH_3 = O{=}C\begin{matrix}OH\,.\,NH_3\\NH_2,\end{matrix}$$

ganz ähnlich erfolgt die Einwirkung von Ammoniak auf Maleïnsäureanhydrid. Das Anhydrid addirt Ammoniak an der Carbonylgruppe, das entstehende Hydroxyl nimmt sauren Charakter an, und es bildet sich Maleïnaminsaures Ammoniak.

$$\begin{matrix}CH\,C{=}O\\\|\quad\rangle O\\CH\,C{=}O\end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix}CH\,.\,C\begin{matrix}OH\,.\,NH_3\\NH_2\end{matrix}\\\|\quad\rangle O\\CH\;\;CO\end{matrix}$$

Auf die aus dem Salz abgeschiedene Maleïnaminsäure wirkt wässeriges Kali in der Weise ein, dass es leicht Ammoniak abspaltet, Hydroxyl gegen Amid tauscht, wodurch das γ-Dioxylacton entsteht, welches gegen Alkalien beständig ist.

$$\begin{matrix}CH\,.\,C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\\\|\quad\rangle O\\CH\;\;CO\end{matrix} + OH\,H = \begin{matrix}CH\,.\,C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\\\|\quad\rangle O\\CH\,.\,CO\end{matrix} + NH_3$$

Maleïnsäure.

Erst die Einwirkung alkoholischen Kalis spaltet den Lactonring der Maleïnaminsäure, und es entsteht Fumarsäure.

Als notwendige Folge dieser Anschauung erscheint die Auffassung der Maleïnphenylaminsäure, der Wirtz'schen Fumaranilsäure, als Additionsproduct von Anilin an Maleïnsäureanhydrid.

$$\begin{array}{l} CH\ C{=}O \\ \|\quad\rangle O \\ CH\ C{=}O \end{array} + H_2N.C_6H_5 = \begin{array}{l} CH\ C\overset{OH}{\diagdown}NH.C_6H_5 \\ \|\quad\rangle O \\ CH.C{=}O \end{array}$$

Diese Säure wird daher von Anschütz in der Folge als Maleïnanilsäure bezeichnet werden. — Die eigentliche Fumaranilsäure

$$\begin{array}{l} CH\ CONH.C_6H_5 \\ \| \\ CH.COOH \end{array}$$

wurde kürzlich von Anschütz und Gerlings aus ihrem Chlorid, dieses aus Fumarylchlorid

$$\begin{array}{l} CH.COCl \\ \| \\ CH\ COCl \end{array}$$

dargestellt[1]).

Die interessanten Resultate, welche das Studium der Anilsäuren zweibasischer Säuren von Anbeginn an versprach und in der Folge auch thatsächlich ergeben hat, bewogen nun Herrn Professor Dr. Anschütz, seine Schüler zu Untersuchungen über solche Derivate zu veranlassen. Auf Herrn Professor Anschütz' Vorschlag unternahm ich so die Darstellung der Anilsäuren und Anile der Weinsäuren.

Die Beziehungen, welche durch die Oxydationsreaction mit Kaliumpermanganat zwischen Fumarsäure und Traubensäure einerseits, zwischen Maleïnsäure und Mesoweinsäure andrerseits bestehen[2]), liessen erwarten, dass sich auch in den Derivaten dieser Säuren Analogieen finden würden.

Die Untersuchung der Anhydride konnte ergeben, dass, wie der Fumarsäure und Maleïnsäure, ebenso auch der Traubensäure und Mesoweinsäure ein gemeinsames Anhydrid zukommt; dann konnte eine Untersuchung der

---

1) Ann. 259, 140.

2) B. B. 13, 2150, B. B. 14, 713.

Anile in der schon von Wirtz[1]) eingeschlagenen Richtung geleitet werden. Andrerseits war es denkbar, dass den beiden Weinsäuren zwei verschiedene Anhydride entsprachen, dass die Dioxybernsteinsäuren sich also analog den symmetrischen Dimethyl- oder Diphenylbernsteinsäuren verhielten. Eine eingehende Untersuchung der Anhydride selbst — wie eine solche Anschütz und Bendix[2]) über die Diphenylbernsteinsäuren durchgeführt haben — beanspruchte in diesem Fall ein gewisses Interesse.

Die Anhydridbildung bei den Weinsäuren sollte durch Acetylchlorid bewerkstelligt werden. Es entstehen so die Anhydride der Diacetylweinsäuren, welche im Gegensatz zu den durch Pyroreactionen gewonnenen Anhydriden der Weinsäuren wohlcharakterisirte Körper darstellen[3]).

Leider musste ich die Gewinnung eines Anhydrides der Diacetylmesoweinsäure unerwarteter Schwierigkeiten halber aufgeben und die Darstellung eines Diacetylmesotartranils auf Umwegen versuchen. Durch diesen Umstand sind die Anilsäuren und Anile der Isodibrombernsteinsäure, Maleïnsäure und Monobrommaleïnsäure mit in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Die diesbezüglichen Erfahrungen und die Versuche über Anilsäuren und Anile der drei übrigen Weinsäuren sowie über einige Esterderivate der Weinsäuren werden also den Inhalt der nachfolgenden Beschreibung bilden, deren Disposition ich ausführlicher hier voranstelle.

I. Das Ausgangsmaterial. Darstellung der Mesoweinsäure und Linksweinsäure.

II. Über einige neutrale Ester der Weinsäuren. Methylester und Aethylester der Mesoweinsäure. Aethylester der drei anderen Weinsäuren; Einwirkung von Acetylchlorid auf diese Ester.

1) l. c.

2) Bendix, Inaug.-Diss. Bonn 1889.

3) Perkin, Ann. Suppl. 5, 287.

III. Einwirkung von Acetylchlorid auf die Weinsäuren.
IV. Anilsäuren und Anile der Weinsäuren.
1. Anilsäuren. a) Versuch zur Darstellung der Mesotartranilsäure: Oxydation der Malëinanilsäure.
b) Die Anilsäuren der drei anderen Acetylweinsäuren; Tartranilsäuremethylester.
2. Anile. a) Versuche zur Darstellung des Acetylmesotartranils.
α) Isodibromsuccinanilsäure.
β) Isodibromsuccinanil; Addition von Brom an Malëinanil.
γ) Umsetzung des Isodibromsuccinanils mit Silberacetat und Silberbenzoat. Monobrommalëinanil. Identisches Monobrommalëinanil aus Monobrommalëinsäureanhydrid.
b) Die Anile der Diacetyl-R- und L-Weinsäure und Diacetyltraubensäure.
V. Über die Vereinigung von Rechts- und Linksweinsäurederivaten zu Derivaten der Traubensäure.
VI. Schlussbemerkung.

I. Das Ausgangsmaterial.

Darstellung der Mesoweinsäure.

Bekanntlich haben Kekulé und Anschütz nachgewiesen, dass bei der Oxydation von Fumarsäure und Malëinsäure durch Kaliumpermanganat aus Fumarsäure nur Traubensäure, aus Malëinsäure nur Mesoweinsäure gebildet wird. Da nun für den Zweck der vorliegenden Untersuchung eine von Traubensäure unbedingt freie Mesoweinsäure erforderlich war, habe ich das Präparat durch Oxydation von Malëinsäure dargestellt.

Die von Kekulé und Anschütz[1]) befolgten Vor-

1) B. B. 13, 2150 u. 14, 713.

schriften Tanatars[1]) habe ich insofern noch abgeändert, als ich die Oxydation in noch verdünnteren Lösungen und bei einer Temperatur von 0° ausgeführt habe, ausserdem auch eine geringere Menge Kaliumpermanganat angewendet habe, als Tanatar angiebt, um wenn möglich die Bildung von Oxalsäure auszuschliessen. Die Bedingungen, unter denen ich nach dieser Methode reine Mesoweinsäure erhalten habe, sind die folgenden.

10 g Maleïnsäureanhydrid wurden in Wasser gelöst, mit einer wässerigen Lösung von 4 g Kali vereinigt und auf 500 ccm verdünnt. Durch eingeworfene Eisstücke wurde das Volumen der Lösung auf etwa 1 Liter gebracht. Die ebenfalls auf 0° gehaltene Lösung von 16,2 g $KMnO_4$ im Liter wurde tropfenweise zugegeben. Durch ein Rührwerk wurde das Reactionsgemisch in beständiger Bewegung erhalten. — Durch den fortwährenden Zusatz von Eis betrug das Volumen der Flüssigkeit nach Verbrauch der Permanganatlösung etwa 5 Liter. Die Flüssigkeit reagirte dann neutral oder schwach sauer und wurde im letzteren Fall durch einige Tropfen Kalilauge neutralisirt, dann auf dem Dampfbad kurze Zeit erwärmt, wodurch sich der gebildete Braunstein schnell absetzt. Das wasserhelle Filtrat wurde im Vacuum auf $^1/_3$ des Volumens concentrirt, mit Essigsäure angesäuert und durch Calciumacetat heiss gefällt. Der Niederschlag von mesoweinsaurem Kalk konnte durch Umkrystallisiren nach der von Anschütz[2]) beschriebenen Methode in den charakteristischen Formen erhalten werden.

Aus 30 g Maleïnsäureanhydrid gewann ich so 35 g reines mesoweinsaures Calcium (= 59% der ber. Menge).

0,8220 g Substanz verloren bei 175° zum constanten Gewicht getrocknet 0,1835 g H_2O.

—

1) B. B. 12, 2293 u. 13, 1383.

2) Ann. 226, 197.

0,3249 g Substanz ergaben 0,1806 g $CaSO_4$.

Theorie für	Versuch	
$C_4H_4O_6Ca+3H_2O$	I	II
Ca . . . 16,53	—	16,35
$3H_2O$ . . . 22,31	22,32	—

Zur Überführung in die Säure wurde das Kalksalz mit K_2CO_3 2 Stunden gekocht, das Filtrat von $CaCO_3$ mit Bleiacetat gefällt, und die aus dem Bleisalz durch H_2S erhaltene wässerige Lösung der freien Säure im Vacuum zur Trockne destillirt.

Darstellung der Linksweinsäure.

Zur Darstellung der Linksweinsäure aus Traubensäure wurden zwei Methoden in Anwendung gebracht: die Spaltung durch Kristallisation des traubensauren Natron-Ammoniak-Salzes und die Spaltung durch Cinchonin. Im ersteren Fall wurde genau nach den Angaben Pasteurs[1]) — des Entdeckers der Linksweinsäure — gearbeitet. Die erhaltenen Krystalle wurden nach den Vorschriften von Anschütz[2]) durch rechts- und linksweinsaures Calcium in die Salze der beiden Componenten gesondert, die „Linkskrystalle“ zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Aus der Lösung des so gereinigten Salzes wurde durch Bleinitrat linksweinsaures Blei in der Wärme gefällt, dieses Bleisalz durch die berechnete Menge verdünnter (1 : 20) Schwefelsäure zerlegt. (Die Zerlegung durch Schwefelsäure verläuft, wie schon Pasteur angiebt, in viel kürzerer Zeit, als die Zerlegung durch H_2S. 100 g linksweinsaures Blei waren bei andauerndem Schütteln des gelinde erwärmten Reactionsgemisches in 1 Stunde vollständig zerlegt.) Das Filtrat vom Bleisulfat wurde zur Kristallisation der Säure im Vacuum eingeengt.

1) A. chim. phys. III, 28 pg. 56 ff.

2) Ann. 226, 192.

Das specifische Drehungsvermögen der Säure wurde im Wild'schen Polaristrobometer bestimmt.

Es war:

der Procentgehalt der Lösung	p=3,993
die Dichte der Lösung	d=1,015
die Länge der angewendeteu Flüssigkeitssäule in Decimetern	l=2,00
die Versuchstemperatur	t=23°
der abgelesene Ablenkungswinkel für Natriumlicht (Mittelwerth von 8 Ablesungen) . .	α=—1°11′ =—1,183°

Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D=\frac{100\,\alpha}{l.\,p.\,d}=-14{,}594$$

Hesse[1]) berechnet für Rechtsweinsäure bei t=22,5° . . . . $[\alpha]_D$=(15,22—0,14 p. d.), welcher Formel für die obigen Bedingungen — abgesehen von der Temperaturdifferenz 0,5° — ein Wert von ±14,653 entsprechen würde.

Die Möglichkeit der Spaltung der Traubensäure durch Cinchonin ist ebenfalls durch Pasteurs[2]) Arbeiten bereits gegeben, welcher neben anderen Eigenschaften auch die Löslichkeit der Cinchoninsalze der Rechts- und Linksweinsäure untersucht hat. Linksweinsaures Cinchonin ist nach seinen Angaben in starkem Alkohol sehr schwer (1 : 338 bei 19°), das rechtsweinsaure Salz dagegen leicht löslich. Die Spaltung der Traubensäure auf diesem Wege hat Bremer[3]) veröffentlicht ohne jedoch detaillirtere Angaben zu machen. Ich habe die Darstellung der Linksweinsäure auch nach der Bremer'schen Methode versucht und kann darüber folgendes berichten:

Es wurde Traubensäure in der 25—30fachen Menge

1) Ann. 176, 120.

2) A. chim. phys. III, 38 pg. 469 ff.

3) B. B. 13, 351.

starken Alkohols gelöst, und in die siedende Lösung die berechnete Menge krystallisirtes Cinchonin (14 Th. für 8 Th. Säure) portionenweise eingetragen. Ein Überschuss von Cinchonin ist zu vermeiden. Das Reactionsgemisch wurde nun noch 1 Stunde gekocht; die nach dem Erkalten ausgeschiedenen, weissen Krystallnadeln bestehen zum grössten Theil schon aus linksweinsaurem Cinchonin. (Einen gewissen Anhaltspunkt für die Reinheit des l. w. Cinchonins giebt das Verhalten einer Probe des Salzes beim Trocknen. 2 Stunden auf 120° erhitzt färbt sich rechtsweinsaures Cinchonin merklich rot, während das Linkssalz hiebei seine weisse Farbe behält. Vgl. Pasteur.) Durch mehrmalige Krystallisation aus siedendem Alkohol kann das Salz rein erhalten werden. — Das Cinchoninsalz wurde dann in heisser wässeriger Lösung mit Bleiacetat umgesetzt, das weinsaure Blei wie oben zerlegt.

Aus den Mutterlaugen wird das Cinchonin durch Fällen mit Natronlauge wiedergewonnen.

Nur der Umstand, dass grosse Flüssigkeitsmengen sowohl beim Umkrystallisiren des linksweinsauren Cinchonins, wie auch bei dessen Umsetzung mit Bleiacetat in Anwendung gebracht werden müssen, macht diese sonst einfachere Methode für die Darstellung grösserer Quantitäten etwas unbequem. Ich habe daher zur Gewinnung der Linksweinsäure die erstgenannte Methode vorgezogen.

II. Über einige neutrale Ester der Weinsäuren.

Ester der Mesoweinsäure sind zuerst von Tanatar erhalten worden. Durch Einwirkung von Aethyljodid auf mesoweinsaures Silber stellte Tanatar[1]) den Diaethylester der Mesoweinsäure dar und beschrieb ihn als farbloses,

1) B. B. 13, 1386.

dickflüssiges Liquidum. Auch gewann er daraus die Acetylverbindung als festen Körper.

Eine Wiederholung des Versuches dieses Forschers zeigte, dass durch Erwärmen von mesoweinsaurem Silber mit Alkyljodid auf 100° thatsächlich leicht Ester der Mesoweinsäure erhalten werden können.

Der Mesoweinsäure-Dimethylester, nach dieser Methode dargestellt und aus Methylalkohol krystallisirt, bildet farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 110°—111°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0,1884 g Substanz lieferten 0,2778 g CO_2 und 0,0956 g H_2O.

Theorie für $C_6H_{10}O_6=178$		Versuch
$C_6=72$	40,45	C . . . 40,21
$H_{10}=10$	5,62	H . . . 5,63
$O_6=96$	53,93	—
178	100,00	

Die Reinigung des Reactionsproductes von mesoweinsaurem Silber und Aethyljodid geschah durch Destillation unter vermindertem Druck.

Bei 155°—160° (Badtemp. 170°) destillirt unter etwa 14 mm Druck der Mesoweinsäure-Diaethylester über. Das farblose Destillat zeigt wie andere Weinsäurederivate das Phänomen der Überschmelzung; beim Reiben mit dem Glasstab erstarrt es zur weissen Krystallmasse. Schmelzpunkt 53°—54°.

0,2430 g Substanz mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt lieferten 0,4153 g CO_2 und 0,1500 g H_2O.

Theorie für $C_8H_{14}O_6=206$		Versuch
$C_8=96$	46,60	C . . 46,61
$H_{14}=14$	6,79	H . . 6,85
$O_6=96$	46,60	—
206	99,99	

Acetylverbindungen dieser Ester wurden nicht dargestellt.

Neutrale Ester der drei anderen Weinsäuren sind durch Untersuchungen von Wislicenus, Landolt, Perkin u. a. bekannt geworden. Aber erst Anschütz und Pictet[1]) haben die Methode der Darstellung dieser Derivate ausgearbeitet und genauer beschrieben.

Nach derselben wird die feingepulverte Säure mit dem betreffenden Alkohol übergossen und unter Kühlung Salzsäuregas eingeleitet. Nach 24stündigem Stehen wird das Reactionsgemisch durch Destillation im Vacuum von HCl und überschüssigem Alkohol befreit, der Rückstand in gleicher Weise wie die Säure noch einmal behandelt, und hierauf der gebildete Ester im Vacuum destillirt. Pictet hat nach dieser Methode mehrere Ester der Rechtsweinsäure und Traubensäure dargestellt, auch einige Acetylderivate dieser Ester beschrieben.

Den ersten Ester der Linksweinsäure — den Methylester — sowie dessen Acetylderivat hat Anschütz[2]) kennen gelehrt. Nach der gegebenen Vorschrift bereitete ich nun den Diaethylester der Linksweinsäure, wiederholte auch zu einem später zu beschreibenden Versuch die Darstellung der Diaethylester der Rechtsweinsäure und Traubensäure und erhielt durch Einwirkung von Acetylchlorid die Diacetylderivate der drei Ester.

Der Diaethylester der Linksweinsäure gleicht vollständig den Diaethylestern der Rechtsweinsäure und Traubensäure. Er bildet wie diese eine farblose Flüssigkeit von glycerinartiger Consistenz.

Die beobachteten Siedepunkte waren:

für Rechtsweinsäure-Diaethylester

157° bei 14 mm Druck Bad 170°,

1) B. B. 13, 1176.

2) B. B. 18, 1397.

für Linksweinsäure-Diaethylester

156° bei 14 mm Druck Bad 165°—170°,

für Traubensäure-Diaethylester

158° bei 14 mm Druck Bad über 170°,

welche Zahlen mit den von Anschütz und Pictet angegebenen Werthen vollständig übereinstimmen.

Die Ester wurden durch zweistündiges Erwärmen mit dem dreifachen Gewicht Acetylchlorid in die Acetylverbindungen übergeführt. Nach vollendeter Reaction erstarrt der Inhalt der Kölbchen beim Reiben mit dem Glasstab zu festen Körpern, welche aus Aethylalkohol krystallisirt wurden. Die drei acetylirten Ester konnten so in wasserhellen, tafelförmig ausgebildeten Prismen von messbarer Grösse erhalten werden. Die Messung der Krystalle danke ich der Freundlichkeit des Herrn Professors Dr. C. Hintze in Breslau, welcher die übersendeten Präparate durch Herrn Stanislaus Jander krystallographisch untersuchen liess.

Nach der Mittheilung des Herrn Prof. Hintze sind die für die beiden Weinsäurederivate gefundenen Werthe die folgenden.

Krystallsystem : monosymmetrisch

$a : b : c = 1{,}4976 : 1 : 1{,}9087$

$\beta = 88° 2'$

Beobachtete Formen: $a = (100)\,\infty P\infty$ $c = (001)\,oP$ $e = (101) - P_o$ $x = (10\bar{1}) + P\infty$ $n = (111) - P$ $o = (11\bar{1}) + P$

	Rechtskrystalle Berechnet	Rechtskrystalle Gefunden	Linkskrystalle
$a : c = (100)(001) =$	—	88° 2	88° 3
$e : c = (101)(001) =$	50° 40	50° 44	50° 43
$e : a = (\bar{1}01)(100) =$	37° 22	37° 19	37° 20
$x : c = (\bar{1}01)(001) =$	—	53° 6	53° 2
$x : a = (10\bar{1})(100) =$	—	38° 52	38° 55
$n : c = (111)(001) =$	65° 32	65° 34	—
$n : n = (111)(1\bar{1}1) =$	98° 24	98° 29	—
$a : n = (100)(111) =$	58° 43	58° 46	—
$e : n = (101)(111) =$	49° 12	49° 14	—

	Rechtskrystalle Berechnet	Rechtskrystalle Gefunden	Linkskrystalle
$n : x = (111)(\bar{1}01) =$	$81^{\circ}3$	$81^{\circ}3$	—
$n : o = (111)(\bar{1}11) =$	$61^{\circ}13^{1}/_{2}$	$61^{\circ}11$	—
$n : o = (111)(11\bar{1}) =$	$47^{\circ}6$	$47^{\circ}4$	—
$o : a = (\bar{1}11)(100) =$	$60^{\circ}4$	$60^{\circ}4$	—
$o : c = (\bar{1}12)(001) =$	—	$67^{\circ}22$	—
$o : o = (\bar{1}11)(\bar{1}\bar{1}1) =$	$100^{\circ}16$	$100^{\circ}10$	$100^{\circ}10$
$e : o = (101)(\bar{1}11) =$	$81^{\circ}13^{1}/_{2}$	$81^{\circ}16$	$81^{\circ}17$
$o : x = (\bar{1}11)(\bar{1}01) =$	$50^{\circ}8$	$50^{\circ}5$	$50^{\circ}4^{1}/_{2}$

Aus vorstehender Tabelle ist die Übereinstimmung des Diacetyl-Rechts- und Linksweinsäure-Diaethylaethers ersichtlich.

Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind meist tafelförmig nach c=(001) ausgebildet. e=(101) pflegt gegen x, zuweilen auch gegen c vorzuherrschen. Ein durchgreifender Unterschied zwischen Rechts- und Linkskyrstallen in Bezug auf hemimorphe Ausbildung von n = (111) oder o=(111) war nicht festzustellen.

Die Krystalle zeigten eine deutliche Spaltbarkeit parallel der Fläche a (100).

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität weicht wenig von der Normalen zur Basis ab und ist zu derselben im Sinne der krystallographischen Vertikalen geneigt. Es konnten deshalb die nach c=(001) tafelförmigen Krystalle zur Messung des Winkels der optischen Axen benützt werden.

Li	Na	Tl
$2E = 12^{\circ}37'$	$13^{\circ}29'$	$12^{\circ}49'$.

Die Resultate der Messungen des Diacetyltraubensäurediaethylesters sollen bei der Besprechung seiner Synthese aus den Componenten später mitgeteilt werden.

Die Schmelzpunkte der Diacetylrechts- und Diacetyllinksweinsäurediaethylester liegen bei 63,5° (Wislicenus

63,5°, Perkin 67°, Pictet 66,5°); der Diacetyltraubensäurediaethylester schmilzt bei 48°. (Perkin 50,5°).

Der Diacetyllinksweinsäurediaethylester wurde analysirt.

0,1990 g Substanz mit Bleichromat im Bajonnetterohr verbrannt lieferten 0,3608 g CO_2 und 0,1157 g H_2O.

Theorie für $\begin{matrix}CH.OOC.CH_3.COOC_2H_5\\ CH.OOC.CH_3.COOC_2H_5\end{matrix}$		Versuch	
$C_{12}=144$	49,66	C	49,47
$H_{18}=18$	6,20	H	6,46
$O_8=128$	44,14		—
290	100,00		

III. Die Anhydride der Acetylweinsäuren. Einwirkung von Acetylchlorid auf die vier isomeren Weinsäuren.

$$\begin{matrix}CH.O\ OC.CH_3CO\\ CH.O.OC.CH_3CO\end{matrix}\!\!>O$$

Mesoweinsäure löst sich in Acetylchlorid unter lebhafter Salzsäure-Abspaltung. Allein trotz verschiedentlich geänderten Reactionsbedingungen ist es mir bisher nicht gelungen, das erwartete Acetylmesoweinsäureanhydrid aus dem Reactionsgemisch zu isoliren. Nach dem Abdestilliren (im Vacuum) des überschüssigen Acetylchlorids und Eisessigs hinterblieb ein mehr oder weniger verfärbter syrupöser Rückstand, der weder im Kältegemisch noch nach längerem Stehen über Natronkalk zum Erstarren gebracht werden konnte, aus dem auch durch Destillation kein wohl definirbarer Körper erhalten wurde. — Auch die versuchte Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Mesoweinsäure, sowie von Acetylchlorid auf deren Silbersalz ergab keine

besseren Resultate. — Da mir in gewisser Beziehung viel an der Gewinnung eines Anilsäurederivates der Mesoweinsäure gelegen war, versuchte ich, verzichtend auf die Isolirung des Anhydrides, die erhaltenen Endproducte mit Anilin in Reaction zu bringen. Die Reaction erfolgte, wenn überhaupt, so schwach, dass die Hoffnung, auf diesem Wege eine Anilsäure der Mesoweinsäure als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen in grösserer Menge darzustellen, bei der Schwierigkeit der Beschaffung der Mesoweinsäure leider aufgegeben werden musste.

Dagegen sind die acetylirten Anhydride der drei anderen Weinsäuren leicht zu erhalten.

Die Derivate der Rechtsweinsäure und der Traubensäure wurden schon von Perkin[1]) und später von Anschütz und Pictet[2]) beschrieben.

Das Diacetyllinksweinsäureanhydrid wird auf gleiche Weise erhalten, indem man die gepulverte und getrocknete Linksweinsäure mit dem dreifachen Gewicht Acetylchlorid erwärmt, bis die Abspaltung von Chlorwasserstoff vollendet und die Lösung der Säure erfolgt ist. Überschüssiges Acetylchlorid und Eisessig werden durch Destillation im Vacuum entfernt, als Rückstand hinterbleibt das Anhydrid als weisse Krystallmasse, welche zur Reinigung aus Äther oder Benzol krystallisirt werden kann. Der Schmelzpunkt des Anhydrides liegt bei 129—130°.

Analyse:

0,2930 g Substanz mit Bleichromat im geschlossenen Rohr verbrannt gaben 0,4746 g CO_2 und 0,1085 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_7$=216		Gefunden
C_8= 96	44,44	C . . . 44,17
H_8= 8	3,70	H . . . 4,11
O_7=112	51,85	—
216	99,99	

1) Ann. Suppl. 5, 274.

2) B. B. 13, 1178.

Die Beobachtungen Perkins, Anschütz' und Pictets über die Eigenschaften der Anhydride habe ich bestätigt gefunden. Die drei Anhydride, aus Benzol oder Aether krystallisirt, stellen weisse seidenglänzende Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol und auch Chloroform löslich sind. Die Derivate der beiden activen Weinsäuren erweichen einige Grade unter dem Schmelzpunkt und sind bei 129°—130° vollständig geschmolzen. Das Derivat der Traubensäure schmolz constant bei 122°.

Bei vorsichtigem Erhitzen sind die Anhydride in Nadeln sublimirbar, einem mit Diacetyl-Rechtsweinsäureanhydrid ausgeführten Versuche nach, im Vacuum unzersetzt destillirbar. Bei einer Badtemperatur von 180° und einem Druck von 10 mm zeigte das Thermometer 164°—166° als Siedetemperatur für dieses Anhydrid. — Eine Reinigung der Anhydride durch Destillation bietet jedoch keinerlei Vorteile.

IV. Anilsäuren und Anile der Weinsäuren.

1. Anilsäuren.

a) Versuch zur Darstellung der Mesotartranilsäure.

Die Darstellung sowohl der Anilsäure als des Anils der Mesoweinsäure musste auf Umwegen versucht werden, da die Versuche, das Anhydrid der Acetylmesoweinsäure zu erhalten, wie eben erwähnt wurde, erfolglos geblieben waren.

Zur Gewinnung der Mesotartranilsäure konnte der Versuch führen, Malëinanilsäure zu oxydiren. Verhielt sich nämlich diese durch Addition von Anilin an Malëinsäureanhydrid entstehende Säure bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat analog der Malëinsäure selbst, so war

die Bildung einer Anilsäure zu erwarten, welche als von der Mesoweinsäure derivirend angesehen werden durfte.

$$C_{10}H_9NO_3 + O + H_2O = C_{10}H_{11}NO_5$$

Maleïnanilsäure — Mesotartranilsäure

Der Versuch wurde zweimal unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt.

Versuch A. 5 g Maleïnanilsäure wurden in 200 ccm Wasser suspendirt, die Lösung von 8,2 g Permanganat im Liter tropfenweise zugegeben. Die Versuchstemperatur war 10°. Das Reactionsgemisch wurde zur Entfernung des überschüssigen $KMnO_4$ mit wenig Methylalkohol auf dem Wasserbad erwärmt, das Filtrat vom Braunstein im Vacuum auf 300 ccm eingeengt und hierauf mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag wurde dann mit H_2S zerlegt, das Filtrat vom Schwefelsilber ebenfalls im Vacuum zur Krystallisation destillirt. Bei geeigneter Concentration scheiden sich aus der Lösung sternförmig gruppirte, seidenglänzende Nadeln aus, die sich nach allen Eigenschaften als Oxanilsäure erwiesen. Aus der Mutterlauge konnte durch $CaCl_2$ oxalsaurer Kalk gefällt werden.

Versuch B. Dieser Versuch war dahin abgeändert, dass die in Wasser suspendirte Maleïnanilsäure (5 g) durch Zusatz von 1,5 g Kali in Lösung gebracht wurde, dass ferner nur so lange Kaliumpermanganat zugesetzt wurde als schnelle Entfärbung eintrat und dass die Temperatur, wie bei der oben beschriebenen Oxydation der Maleïnsäure, durch innere Kühlung auf 0° gehalten war. Das Filtrat vom Braunstein — etwa 4 Liter Flüssigkeit — wurde wie bei Versuch A verarbeitet.

Auch unter diesen Bedingungen wurden Oxanilsäure und Oxalsäure erhalten.

Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Oxanilsäure lag bei 150°. Das Silbersalz der Säure habe ich analysirt.

0,2128 g Silbersalz lieferten 0,0845 g metallisches Silber als Glührückstand.

Theorie für $C_8H_6NO_3Ag$	Versuch
Ag 39,70	Ag . . 39,70

Die Maleïnanilsäure verhält sich demnach bei der unter annähernd gleichen Bedingungen ausgeführten Oxydation verschieden von ihrer Muttersubstanz, der Maleïnsäure. Während diese glatt in die gesättigte Oxysäure übergeführt werden kann, lässt sich das theoretisch zu erwartende erste Oxydationsproduct der Maleïnanilsäure, die Mesotartranilsäure, nicht isoliren. — Ähnlich diesen Versuchen verlief die Oxydation der der Maleïnanilsäure homologen „Mesaconanilsäure", wie sie von Anschütz und Hensel[1]) ausgeführt wurde. Auch hier erfolgte eine Spaltung des Molecüls unter Bildung von CO_2, Oxalsäure und Oxanilsäure, ohne dass es gelungen war, eine Methyltartranilsäure als Zwischenproduct aufzufinden.

b) Die Anilsäuren der drei anderen Diacetylweinsäuren.

Ein Versuch, die Anilsäure der Diacetylrechtsweinsäure durch Vereinigung von Anhydrid und Anilin in einem Lösungsmittel darzustellen, ergab die Möglichkeit, die Anilsäuren — wenn auch nicht in reinem Zustand — aus Benzollösung zu gewinnen.

Es wurden zur Darstellung der R-Tartranilsäure 5 g Diacetyl-R-weinsäureanhydrid in etwa 250 g trockenem Benzol gelöst und damit die Lösung von 2,1 g Anilin in 80 g Benzol bei Zimmertemperatur vermischt. Der entstehende weisse, gallertartige Niederschlag ballt sich beim Schütteln zu gummiartigen Massen zusammen, die an den Wänden des Reactionskolbens festhaften und an feuchter Luft zerfliesslich sind. Mit Benzol gewaschen und im Vacuum über P_2O_5 und Paraffin getrocknet bildet die Anil-

1) B. B. 22, 747.

säure weisse tuffartige Formen. Wasser, Alkohol und Chloroform lösen dieselben leicht.

Die Anilsäuren der Diacetyllinksweinsäure und Diacetyltraubensäure — auf gleiche Weise bereitet — gleichen im Ansehen der Diacetylrechts-Tartranilsäure.

Da mehrere Analysen scharf stimmende Werte nicht ergaben — es scheint, dass den Präparaten Benzol hartnäckig anhaftet — wurden die Anilsäuren sofort mit Phosphorpentachlorid in Reaction gebracht, in der Erwartung, in den entsprechenden Anilen vielleicht besser charakterisirte Körper zu gewinnen.

Tartranilsäuremethylester.

Das nach der eben angegebenen Vorschrift aus den Anhydriden der acetylirten Säuren und Anilin in Benzollösung bereitete Reactionsgemisch blieb zur völligen Abscheidung der Anilsäuren 3 Stunden stehen. (Angewandte Menge: 10 g Anhydrid). — Das Benzol wurde dann abgegossen, die Anilsäure im Kolben durch einen mässig erwärmten Luftstrom möglichst getrocknet und in ca. 250 g trockenem Chloroform gelöst. — Die in geringem Überschuss zugesetzte Menge Phosphorpentachlorid (9 g) bewirkte lebhafte Salzsäureentwicklung, welche nach einstündigem Kochen am Kühler beendet schien. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms unter gew. Druck hinterblieb eine gelbrot oder rot gefärbte, zähflüssige Masse, welche im Vacuumexsiccator 12 Stunden stehen blieb, um die Reste des Chloroforms und Phosphoroxychlorid zu entfernen. — Zu einem Versuch der Reinigung wurde dann der Syrup mit etwa dem gleichen Volumen Methylalkohol übergossen. Es war dabei starke Erwärmung zu beobachten, so dass bei einem Versuch der Methylalkohol zum Kochen kam. Gleichzeitig war der Geruch nach Essigäther deutlich wahrnehmbar. Nach längerem Stehen erstarrte der

Inhalt des Kolbens ganz oder zum Teil zu einem Krystallbrei, der an der Pumpe gut abgesaugt und aus heissem Methylalkohol krystallisirt wurde.

Die Analyse der so erhaltenen Producte deutete auf die Zusammensetzung der Tartranilsäuremethylester.

1) 0,2610 g Substanz (R) ergaben 0,1438 g H_2O und 0,5300 g CO_2. (Verbrennung im geschlossenen Rohr mit Bleichromat.)

2) 0,2592 g Substanz (R) ergaben 0,1420 g H_2O und 0,5243 g CO_2. (Verbrennung ebenso ausgeführt.)

3) 0,2625 g Substanz (T) ergaben 0,1480 g H_2O und 0,5330 g CO2. (Verbrennung ebenso ausgeführt.)

4) 0,2416 g Substanz (T) ergaben 0,1207 g H_2O und 0,4892 g CO_2. (Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom.)

5) Eine Stickstoffbestimmung nach Kjedahl-Pflüger ergab für R einen Procentgehalt von 5,72 % N.

6) 0,3916 g Substanz (L) ergaben 20,8 ccm N bei einer Temperatur von 18,8° und einem Druck von 754 mm Quecksilber.

7) 0,4089 g Substanz (T) ergaben 21,1 ccm N bei einer Temperatur von 18° und einem Druck von 745,75 mm Quecksilber.

Theorie für $C_{11}H_{13}O_5N = 239$

C_{11}	= 132	. . . .	55,23
H_{13}	= 13	. . . .	5,44
O_5	= 80	. . . .	33,47
N	= 14	. . . .	5,85
	239		99,99

	Versuch						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C . . .	55,38	55,16	55,37	55,22	—	—	—
H . . .	6,12	6,07	6,26	5,55	—	—	—
N . . .	—	—	—	—	5,72	6,05	5,84

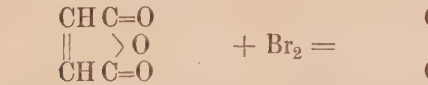
Aus Methylalkohol krystallisirt wurden die Methylester der R- und L-Tartranilsäuren in weissen, seidenglänzenden leichten Nadeln vom Schm.-P. 164°—165°, der Paratartranilsäuremethylester in Blättchen erhalten, welche bei 159°—160° schmolzen.

2. Die Anile der Acetylweinsäuren.

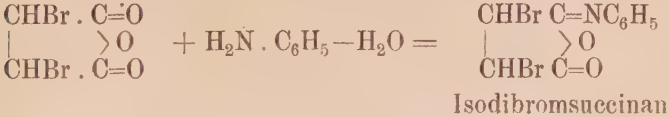
a) Versuche zur Darstellung des Acetyl-Mesotartranils.

Der Weg, auf dem ich das Anil der acetylirten Mesoweinsäure gewinnen wollte, sei durch folgende Überlegung angedeutet:

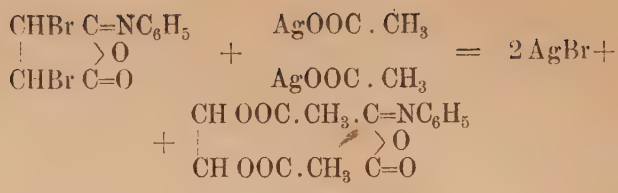
Der Mesoweinsäure kann die Maleïnsäure ihrer Constitution nach entsprechend gedacht werden, wegen des Verhaltens der letzteren Säure gegen Kaliumpermanganat. Ebenfalls dieser Reihe der Isomeren angehörig ist die Isodibrombernsteinsäure, deren Anhydrid aus Maleïnsäureanhydrid durch Aufnahme von einem Molekül Brom unter Lösung der doppelten Bindung gebildet wird. Gelang es nun das Anil der Isodibrombernsteinsäure darzustellen und darin durch Silberacetat die beiden Brom-Atome mit dem Rest der Essigsäure $-OC_2H_3O$ zu vertauschen, so sollte als Reactionsproduct das Anil der Acetylmesoweinsäure erhalten werden, etwa im Sinne der folgenden Gleichungen:



Maleïnsäureanhydrid — Isodibrombernsteinsäureanhydrid



Isodibromsuccinanil



Acetylmesotartranil

Ich stellte nun zunächst die Anilsäure und das Anil der Isodibrombernsteinsäure dar.

Isodibromsuccinanilsäure.

Zur Darstellung der Anilsäure wurde eine Lösung des Isodibrombernsteinsäureanhydrides in Chloroform bereitet. Ich verfuhr nach Pictets[1]) Vorschrift, indem ich 10 g wiederholt destillirtes oder durch Krystallisation aus Chloroform gereinigtes Maleïnsäureanhydrid in etwa 30 ccm Chloroform löste und die mit 16,3 g Brom versetzte Lösung im geschlossenen Rohr durch 2 Stunden auf 100° erwärmte. Das Rohr öffnete sich ohne Druck. Der rotgelb gefärbte Röhreninhalt wurde zur Entfernung einer geringen Abscheidung eines festen Körpers durch ein trockenes Filter gegossen, mit etwa 120 ccm Chloroform verdünnt und hierauf die berechnete Menge Anilin, gelöst in etwas Chloroform, zugegeben. Nach zweitägigem Stehen ist die Anilsäure quantitativ abgeschieden. Das Präparat wurde nun abgesaugt, mit Chloroform und Wasser gewaschen und auf Thontellern bei Lichtabschluss getrocknet.

Auf diese Weise gewonnen stellt die Isodibromsuccinanilsäure ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver dar, das sich im feuchten Zustand am Licht braunrot färbt, getrocknet aber lichtbeständig ist. Die Säure ist ziemlich löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Benzol und Chloroform. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 130°.

1) B. B. 13, 1670.

Analyse:

1) 0,2768 g Substanz mit Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt ergaben 0,3417 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.

2) 0,4215 g Substanz ergaben 15,9 ccm N bei 18° Temperatur und einem Quecksilberdruck von 745 mm.

3) 0,2022 g Substanz ergaben nach Carius' Methode 0,2165 g AgBr.

Die Theorie erfordert für		Die Versuche ergeben		
$C_{10}H_9O_3NBr_2 = 351$		1.	2.	3.
$C_{10} = 120$ . . .	34,18	34,19	—	—
$H_9 = 9$ . . .	2,56	2,60	—	—
$O_3 = 48$ . . .	13,67	—	—	—
$N = 14$ . . .	3,98	—	4,27	—
$Br_2 = 160$ . . .	45,58	—	—	45,56
351 . . .	99,97			

Isodibromsuccinanil.

Um die Überführung der Anilsäure bei niedriger Temperatur zu erreichen, habe ich das Isodibromsuccinanil durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Anilsäure dargestellt. Bei Anwendung dieser Methode war auch die Bildung eines Anilsäurechlorides ziemlich ausgeschlossen, welche bei Anwendung von PCl_5 möglich erschien.

Es wurden demnach 20 g Isodibromsuccinanilsäure mit 50 ccm Acetylchlorid am Rückflusskühler in Reaction gebracht. Mit dem Kochen des Acetylchlorides beginnt die Abspaltung von HCl und ist beendigt, wenn sich die Anilsäure klar gelöst hat. Nach dem Erkalten scheidet sich aus der essigsauren Lösung das Anil zum Teil in compacten Nadeln ab. Die Krystallmasse wurde abgesaugt, die Mutterlauge im Vacuum zur Trockne destillirt. Als geeignete Lösungsmittel zur Reinigung des Rohproductes erwiesen sich kochender Methyl- und Aethylalkohol, aus

welchen das Anil in weissen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 173°—174° krystallisirbar ist.

Die Analyse ergab für die Formel $C_{10}H_7NO_2Br_2$ stimmende Werte.

1) 0,2137 g Substanz mit Bleichromat im geschlossenen Rohr verbrannt ergaben 0,0500 g H_2O und 0,2797 g CO_2.

2) 0,4590 g Substanz ergaben 16,4 ccm N bei 19° Temperatur und 754 mm Quecksilberdruck.

3) 0,2178 g Substanz mit Kalk verbrannt ergaben 0,2448 g AgBr.

	Theorie		Versuch		
			1.	2.	3.
C_{10}	= 120	36,03	35,69	—	—
H_7	= 7	2,10	2,59	—	—
O_2	= 32	9,61	—	—	—
N	= 14	4,20	—	4,07	—
Br_2	= 160	48,04	—	—	47,84
	333	99,98			

Wirtz[1]) hatte bei seiner mit Anschütz durchgeführten Untersuchung über die Anilide der Fumarsäure und der Maleïnsäure durch Addition von Brom an Maleïnanil auch ein Dibromsuccinanil gelegentlich dargestellt und in kurzer Notiz erwähnt. Als Schmelzpunkt giebt er dafür die Temperatur 158° an. Die Verschiedenheit dieser Zahl von dem von mir für Isodibromsuccinanil aus Isodibrombernsteinsäure gefundenen Wert (173°—174°) veranlasste mich, den Versuch der Addition von Brom an Maleïnanil zu wiederholen, da eine Isomerie der beiden Anile, wenn auch sehr unwahrscheinlich, immerhin noch denkbar war.

Den präparativen Teil des Versuches vollständig und detaillirt zu berichten kann meine Absicht nicht sein, da neuere Versuche zur Darstellung des Maleïnanils von den

1) Ann. 239.

HH. Professor Anschütz und M. Gautier unternommen wurden, worüber s. Z. ausführlicher referirt werden wird. Auch einige der im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuche — über Monobrommaleïnsäure — sind aus dem Arbeitsgebiet des Herrn M. Gautier wiederholt und daher nur so weit ausgeführt, als es für die von mir zu erbringenden Identitätsnachweise notwendig war.

Die Addition von Brom an Maleïnanil verläuft, wie schon Wirtz angiebt, ziemlich leicht. Ich habe 1 g Maleïnanil, in wenigen Cubikcentimetern Chloroform gelöst, mit der berechneten, etwa gleichen Menge Brom im geschlossenen Rohr durch 1—1½ Stunden auf 100° erwärmt. Der Röhreninhalt ist hierauf weingelb gefärbt. Das Rohr öffnet sich ohne Druck, und beim Verdunsten des Chloroforms krystallisirt das Reactionsprodukt als weisse, seidenglänzende Substanz von anscheinender Reinheit. Es wurden so 1,7 g des Wirtz'schen Dibromsuccinanils gewonnen. Als Temperatur des Schmelzens fand ich den Wert 157°, übereinstimmend mit Wirtz' Angabe (158°). Krystallisirt man jedoch das Product mehrmals aus heissem Methylalkohol, so steigt der Schmelzpunkt rasch bis zu dem von mir gefundenen Werth 173°—174°. Die beiden Substanzen schmelzen dann identisch an demselben Thermometer, zeigen auch das völlig gleiche Ansehen, feiner, weisser, seidenglänzender Nädelchen.

Eine Brombestimmung ergab, dass Dibromsuccinanil vorlag.

0,1197 g Substanz mit Kalk verbrannt ergaben 0,1350 g AgBr.

Theorie	Versuch
Br . . . 48,04	48,17

Zur Gewinnung des Isodibromsuccinanils ist es also, wie vorhergesehen werden konnte, gleichgiltig, ob man an Maleïnanil Brom addirt oder zu seiner Darstellung Maleïnsäureanhydrid zu Isodibrombernsteinsäureanhydrid

bromirt und dann hieraus nach den üblichen Methoden das Anil bereitet.

Der zweite Weg ist jedoch wegen der nicht gerade leichten Beschaffung des Malëinanils der bei weitem kürzere, lässt sich auch mit quantitativen Ausbeuten verfolgen.

Umsetzung des Isodibromsuccinanils mit Silberacetat (und Silberbenzoat).

Wie erwähnt wurde, habe ich diese Umsetzung in der Absicht versucht, im Isodibromsuccinanil die beiden Bromatome durch den Rest der Essigsäure CH_3COO- (oder Benzoësäure C_6H_5COO-) zu ersetzen; eine Reaction, wie sie z. B. Anschütz[1]) mit Phenyldibrompropionsäureester ausgeführt hat. Diese Ester wurden dadurch in Dibenzoylphenylglycerinsäureester übergeführt.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOR \end{array} + 2\,C_7H_5O_2Ag = 2\,AgBr + \begin{array}{l} C_6H_5CH(OOC.C_6H_5) \\ | \\ CH(OOC.C_6H_5) \\ | \\ COOR \end{array}$$

Wenn die Reaction beim Isodibromsuccinanil analog verlief, so sollte daraus das Anil der Acetyl-(Benzoyl-)Mesoweinsäure entstehen.

Andrerseits aber war die Möglichkeit vorhanden, dass das Isodibromsuccinanil sich verhielt, wie viele Derivate der zweifach gebromten Bernsteinsäuren, dass es nämlich Bromwasserstoff abspaltete, und so ein Derivat der Bromalëinsäure oder Bromfumarsäure gebildet wurde.

Der Versuch hat zu Ungunsten der ersteren Möglichkeit entschieden.

Die Reactionsbedingungen wurden bei den einzelnen Versuchen sowohl betreffs des Lösungsmittels, als auch der Zeitdauer der Einwirkung variirt. Immer aber wurde mit trockenen Reagentien gearbeitet.

1) B. B. 11, 1221.

Es wurde

1) Isodibromsuccinanil mit Silberacetat in alkoholischer Lösung 2 Stunden im Rohr auf 100° erwärmt,

2) der analoge Versuch in Chloroform ausgeführt,

3) Anil und Silberacetat in Lösung von Eisessig 6 Stunden im Rohr auf 100° erwärmt,

4) Anil und Silberacetat in Benzollösung 14 Stunden am Kühler gekocht,

5) Anil und Silberbenzoat in Toluollösung 24 Stunden gekocht.

Die Filtrate von den Silbersalzen hinterliessen nach dem Verdampfen im Vacuum stets bromhaltige Produkte. Wohlcharakterisirte Körper konnten am leichtesten aus den Benzol- und Eisessiglösungen erhalten werden. Ich beschreibe demnach nur die betreffenden Versuche.

1,5 g Isodibromsuccinanil und 3 g fein gepulvertes und bei 100° getrocknetes Silberacetat wurden mit etwa 40 ccm über Natrium getrockneten Benzols am Kühler durch 14 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten war die über den dunkel gefärbten Silbersalzen stehende Flüssigkeitsschicht weingelb gefärbt; am Rande hatten sich wenige Krystalle einer organischen Substanz angesetzt. Zu deren Lösung wurde erwärmt, dann filtrirt. Der Rückstand des im Vacuum abdestillirten Filtrates wurde mit heissem Methylalkohol behandelt, wodurch durch Krystallisation 3 Fractionen à ungefähr 0,15 g eines schwach gelb gefärbten, in fächerförmig gruppirten Nadeln anschliessenden Körpers gewonnen wurden, der den constanten Schmelzpunkt 157° zeigte. Derselbe Körper liess sich, wenn auch etwas schwieriger, aus den Reactionsgemischen der Eisessig- und Toluollösungen erhalten. Schmelzpunkte 157°. Seine Zusammensetzung ist die des Monobrommaleïnanils, wie eine Brombestimmung zeigte.

0,1441 g Substanz mit Kalk verbrannt ergaben 0,1083 g AgBr, entsprechend 31,98% Brom.

Es berechnet sich für $C_{10}H_6NO_2Br$=252

Br 31,74%

Es war somit auch auf diesem Wege nicht gelungen, ein Anil der acetylirten Mesoweinsäure zu gewinnen.

Zur Vergleichung mit dem so erhaltenen Reactionsproduct habe ich das Anil der Monobrommaleïnsäure aus dem Monobrommaleïnsäureanhydrid dargestellt.

Als Ausgangsmaterial diente gewöhnliche Dibrombernsteinsäure, dargestellt aus Fumarsäure und Brom nach dem von Fittig und Petri[1]) wiederholten Kekulé'schen Verfahren. Nach den bekannten Vorschriften erhielt ich daraus das Monobrommaleïnsäureanhydrid vom Siedepunkt 100° unter etwa 14 mm Druck. Die Ausbeute betrug ca. 88% der theoretischen Menge.

Eine Lösung des Anhydrides in Chloroform wurde zur Darstellung der Anilsäure durch die berechnete Menge Anilin gefällt.

Die

Monobrommaleïnanilsäure

bildet, auf diese Weise gewonnen ein hellgelbes Pulver vom Schmelzpunkt 144°—145°.

Zur Analyse wurde das Präparat in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt.

0,2270 g Substanz mit Kalk verbrannt ergaben 0,1577 g AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_8O_3NBr$ = 270	Gefunden
Br 29,63	29,56

Aus der Anilsäure wurde durch Kochen mit Acetylchlorid das

Monobrommaleïnanil

erhalten. Das Reactionsproduct, durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt, stellte die schwach gelblichen Nadeln dar, wie sie oben beschrieben sind. Das Präparat

1) Ann. 195, 57.

schmolz bei 157°—158°, ist somit identisch mit dem Monobrommaleïnanil, welches aus Isodibromsuccinanil durch Abspaltung von Bromwasserstoff entsteht.

Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen:

0,1797 g Substanz mit Kalk verbrannt lieferten 0,1326 g AgBr.

Theorie für $C_{10}H_6O_2NBr = 252$	Versuch
Br 31,74	31,40

Die Anile der Rechts- und Linksacetylweinsäure und Acetyltraubensäure.

Die Versuche, ein von der Acetyl-Mesoweinsäure derivirendes Anil darzustellen, hatten es nötig gemacht, die Anile der Isodibrombernsteinsäure und der Monobrommaleïnsäure in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Unschwer dagegen gelang es, aus den Anhydriden der drei isomeren Acetylweinsäuren die Anile zu bereiten.

Wirkt man mit Phosphorpentachlorid auf die in Chloroform gelösten Anilsäuren ein, so hinterbleibt nach der Destillation des Reactionsgemisches — wie oben gelegentlich der Beschreibung der Tartranilsäuremethylester erwähnt ist — ein syrupöser Rückstand. Aus diesem können die Anile gewonnen werden.

Der Syrup blieb zur völligen Entfernung von Phosphoroxychlorid einige Tage im Vacuumexsiccator stehen und wurde hierauf mit Wasser so lange digerirt, bis dasselbe keine saure Reaction mehr zeigte. Es hat sich dann ein Krystallbrei gebildet, welcher mit verdünntem (1 : 1) Methylalkohol zur Entfernung der färbenden Bestandtheile gewaschen wurde. Die entstandenen Anile werden dann am besten aus kochendem Methylalkohol krystallisirt, trotzdem sie dadurch eine geringfügige Zersetzung zu erleiden scheinen.

Die Anile der drei Acetylweinsäuren krystallisiren so

in prächtigen, weissen, glasglänzenden, prismatischen Nadeln von oft beträchtlicher Grösse.

Als Schmelzpunktstemperatur wurde beobachtet:

für Diacetyl-Rechtstartranil . . . 126,5°
„ Diacetyl-Linkstartranil . . . 126,5°
„ Diacetyl-Paratartranil . . . 94°—95°

Die analytischen Ergebnisse sind die folgenden.

1) Rechts. — 0,2105 g Substanz ergaben 0,0902 g H_2O und 0,4476 g CO_2. (Verbrannt im Sauerstoffstrom).

2) Rechts. — Eine Stickstoffbestimmung nach Kjedahl-Pflüger ergab einen Gehalt von 4,51 % N.

3) Links. — 0,2480 g Substanz ergaben 0,1077 g H_2O und 0,5209 g CO_2. (Verbrennung im geschlossenen Rohr mit Bleichromat.)

4) Links. — 0,4391 g Substanz ergaben 18,5 ccm N bei einer Temperatur von 18° und einem Barometerstand von 754,5 mm.

5) Para. — 0,2153 g Substanz ergaben 0,970 g H_2O und 0,4496 g CO_2. (Verbrennung im geschlossenen Rohr mit Bleichromat.)

6) Para. — 0,3847 g Substanz ergaben 15,5 ccm N bei der Temperatur 18,5° und 754 mm Quecksilberdruck.

Die Theorie verlangt für $C_{14}H_{13}O_6N = 291$

C_{14}	= 168	. . .	57,73
H_{13}	= 13	. . .	4,47
O_6	= 96	. . .	32,99
N	= 14	. . .	4,81
	291	. . .	100,00

Die Versuche ergaben

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
C . . .	57,82	—	57,29	—	56,95	—
H . . .	4,76	—	4,82	—	5,00	—
N . . .	—	4,51	—	4,82	—	4,62
O . . .	—	—	—	—	—	—

V. Über die Vereinigung von Rechts- und Linksweinsäure-Derivaten zu den Derivaten der Traubensäure.

Zur Erklärung der Spaltung der Traubensäure und ihrer Derivate in die Componenten sind namentlich von französischen Forschern verschiedene Hypothesen aufgestellt worden. So schreibt Pasteur [1]) die Spaltung des traubensauren Natron-Ammoniaksalzes durch Krystallisation dem Wirken von Mikroorganismen zu, welche im atmosphärischen Staub enthalten sind, und spricht geradezu die Ansicht aus, eine Lösung dieses Salzes würde durch Krystallisation in staubfreier Luft überhaupt nicht gespalten werden; — eine Ansicht, welche durch Versuche von Bichat [2]) und von Joubert [3]) gestützt wird, welche Forscher unter dieser Bedingung in der That die Spaltung nicht durchführen konnten. Pasteur gegenüber vertraten Andere, so Jungfleisch, Berthelot, Wyrouboff [4]), gestützt auf die Arbeiten von Scacchi und ihre eigenen Untersuchungen, die Ansicht, dass bei diesen Spaltungsreactionen lediglich Löslichkeitsverhältnisse bei bestimmten Temperaturen massgebend seien, dass also die Ausscheidung der betreffenden Salze auf ihrer geringeren, die Spaltbarkeit eines Derivates auf seiner grösseren Löslichkeit bei eben der bestimmten Temperatur beruhe.

Eingehend haben später van t'Hoff und van Deventer [5]) die Bildung so gearteter Doppelsalze studirt. Ihre Untersuchungen veranlassten sie zu der Annahme, dass in

1) Bull. soc. chim. 41, 215 ff.
2) C. r. 102, 428—431; B. B. 19, 210 Ref.
3) C. r. 102, 507—508; B. B. 19, 239 Ref.
4) Bull. soc. chim. 41, 210 ff.
5) B. B. 19, 2142.

den vereinigten Lösungen zweier solcher Componenten bei verschiedenen Temperaturen verschiedene „Körperzustände" — „Systeme" existirten, deren eines etwa als Mischung der beiden Componenten, deren anderes als Lösung der Doppelverbindung aufgefasst werden könnte. Durch bestimmte Umstände — eine gewisse Temperatur — kann dann das eine oder andere „System" fixirt werden. . . . „Es muss hier eine dem Schmelzpunkt analoge Temperatur bestehen, bei deren Überschreitung eine totale Umwandlung in einem oder anderem Sinn erfolgt, je nachdem erwärmt oder abgekühlt wird. Diese Temperatur wird als Umwandlungstemperatur (point de transition; overgangspunkt) bezeichnet werden." Eine solche Umwandlungstemperatur beobachteten van t'Hoff und van Deventer bei der Bildung des Astrakanits, der ein Doppelsalz der Sulfate des Natriums und Magnesiums darstellt. Die chemische Reactionsgleichung seiner Entstehung ist die folgende:

$$MgSO_4.7H_2O + Na_2SO_4.10H_2O = Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O + 13H_2O.$$

Als Umwandlungstemperatur fanden die genannten Forscher die Temperatur von $21^1/_2{}^0$, so dass oberhalb $21^1/_2{}^0$ das rechte, unterhalb $21^1/_2{}^0$ das linke System im Gleichgewichtszustand allein besteht, und beim Überschreiten dieser Temperaturgrenze je nach der Richtung die Umwandlung in einem oder im anderen Sinn sich vollzieht.

In Übereinstimmung — im van t'Hoff'schen Sinn — mit dieser Umwandlungstemperatur sind die Löslichkeitsverhältnisse des Astrakanits und der Sulfate, welche seine Componenten bilden. Oberhalb $24{,}5^0$ enthalten 10 g der gesättigten Lösung

von Astrakanit:	1,499 g SO_4Mg	und
	1,644 g SO_4Na_2	
von den Sulfaten:	1,972 g SO_4Mg	und
	1,711 g SO_4Na_2.	

Bei $15{,}5^0$ enthalten 10 g der gesättigten Lösung:

von Astrakanit: 2,094 SO_4Mg und
1,017 SO_4Na_2
von den Sulfaten: 1,784 SO_4Mg und
0,973 SO_4Na_2.

Das ausgeschiedene Salz ist somit das weniger lösliche.

Auffallende Ähnlichkeit hat diese Bildung des Astrakanits oder die Ausscheidung seiner Componenten mit dem Entstehen des traubensauren Natron-Ammoniaksalzes und der Spaltung desselben in die Salze der Rechts- und Linksweinsäure, welche Reactionen den oben erwähnten Streit zwischen Pasteur und Jungfleisch und Wyrouboff hervorgerufen hatten. Van t'Hoff und van Deventer haben auch die diesbezüglichen Versuche Scacchi's wiederholt und auch beim traubensauren Natron-Ammoniak eine solche Umwandlungstemperatur constatiren können. Als solche ergaben ihre Untersuchungen die Temperatur von 28°.

Nach diesen Versuchen von Scacchi und van t'Hoff scheint nun thatsächlich die Bildung eines Traubensäurederivates oder die Spaltung eines solchen auf der geringeren Löslichkeit des ausgeschiedenen Derivates zu beruhen.

Eine derartige Erklärung dieser Erscheinungen durch Löslichkeitsverhältnisse hat nun gewiss den Vorzug der Natürlichkeit und Einfachheit und ist auch wohl begründet durch die Beobachtung der genannten Forscher, dass den ausgeschiedenen „Systemen" die geringere Löslichkeit zukommt. Die Versuche von Jungfleisch, Berthelot, Wyrouboff, betreffend andere Doppelsalze der Traubensäure (NaK-Salz, NaTl-Salz) bilden gleichfalls eine Stütze dieser Erklärung; ebenso auch die Thatsache der Vereinigung der freien Weinsäuren zur schwerer löslichen Traubensäure oder der R- und L-weinsauren Calciumsalze zum schwerer löslichen traubensauren Kalk. Jedoch, wenn auch für die beschriebenen Fälle im speciellen ausreichend, möchte es scheinen, als ob diese Erklärung keiner Verall-

gemeinerung fähig wäre, da auch schwerer lösliche Componenten sich zum leichter löslichen Traubensäurederivat vereinigen, wie im folgenden für die Diaethylester der Diacetylweinsäuren beschrieben werden soll. Bei einer Temperatur, bei welcher das Traubensäurederivat weit löslicher ist als seine Componenten, krystallisirt trotzdem aus deren vereinigten Lösungen die Doppelverbindung.

Im Folgenden sollen nun einige Versuche der Vereinigung von Rechts- und Linksweinsäurederivaten beschrieben werden.

Vereinigung der freien activen Weinsäuren zu Traubensäure.

Vermischt man concentrirte Lösungen von Rechts- und Linksweinsäure, so erstarrt bekanntlich das Gemisch unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einem Krystallaggregat von Traubensäure. Dass die beobachtete Wärme nicht als Reactionswärme aufzufassen ist, wie sie gewöhnlich bei chemischen Processen auftritt, haben bereits Berthelot[1]) und Jungfleisch erkannt, da sie bei einem Versuch, die Wärmemenge zu messen, welche beim Vermischen verdünnter Lösungen der Componenten frei wird, den Wert + 0,01° als thermischen Effect beobachteten, ein Wert, der kaum ausserhalb der Fehlergrenzen liegt. Für eine Wiederholung dieses Versuches bin ich Herrn Dr. H. Jahn in Berlin zu Dank verpflichtet.

Jahn theilt mir darüber Folgendes mit:

„Ich stellte den Versuch so an, dass ich zwei Lösungen

$$\pm C_4H_6O_6 + 200\ H_2O$$

im Calorimeter mit einander mischte und beobachtete dabei eine minimale Wärmeabsorption von

0,1 bez. 0,09 cal.

1) Referat: Chem. C. Bl. 1874, 268. C. r. 78, 711.

Die Beobachtung Berthelots und Jungfleischs ist somit vollständig bestätigt."

Im Anschluss an diesen Versuch sei mir gestattet, an die schon vor Jahren von Kekulé geäusserte Ansicht zu erinnern, dass nämlich in der Traubensäure und ihren Derivaten eine Art von Polymerie vorliegt, die nicht auf Atomverkettung im Sinn der Valenztheorie zurückzuführen ist, dass vielmehr in derartig zusammengesetzten Molekülen die Componenten gewissermassen durch Molekularaffinität an einander gebunden sind.

Eine so geartete Polymerie wird nicht notwendig durch die üblichen physikalischen Hilfsmittel als solche erkannt werden, z. B. durch die Bestimmung der Molekulargrösse. Auch wird eine Wärmetönung, wie sie bei chemischen Reactionen immer eintritt, bei einer solchen Vereinigung zweier Componenten zu einem inactiven Derivat nicht notwendig beobachtet werden müssen. Thatsächlich hat Anschütz[1]) für Diacetyl-Traubensäuremethylester und Diacetyl-Weinsäuremethylester die gleichen Molekulargrössen festgestellt.

Vereinigung der Aethylester der Diacetyl-Rechts- und Linksweinsäuren zu Diacetyltraubensäureaethylester.

Die Darstellung der Ester ist oben beschrieben worden. Die Synthese des Traubensäureesters führte ich in der Weise aus, dass ich die alkoholischen Lösungen gleicher Theile Diacetyl-Rechtsweinsäure- und Diacetyl-Linksweinsäureester bei Zimmertemperatur vermischte und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überliess. Der auskrystallisirende Diacetyl-Traubensäureester schmolz identisch mit dem aus Traubensäure dargestellten Präparat bei 48°. Auch der synthetische Ester wurde in messbaren Krystallen erhalten. Den krystallographischen Nachweis seiner Identität mit dem aus Traubensäure erhaltenen Produkt danke

1) Ann. 247, 121.

ich abermals der Freundlichkeit der HH. Prof. Dr. Hintze und Stanislaus Jander.

Die Mitteilung Herrn Prof. Hintzes darüber ist die folgende:

Diacetyl-Traubensäure-Diaethyläther. Krystallsystem: asymmetrisch. a : b : c = 0,80948 : 1 : 1,029106.

Winkel der Axen und der Axenebenen in Oktanten vorn oben rechts

$\alpha = 82^0\,59'$ $\quad A = 82^0\,41'$

$\beta = 91^0\,17^1/_2'$ $\quad B = 92^0\,27'$

$\gamma = 80^0\,52'$ $\quad C = 80^0\,38'$.

Beobachtete Formen: m = (110) ∞P′ a = (1$\bar{1}$0) ∞$\breve{P}$∞

b = (010) ∞$\breve{P}$∞ c = (001) oP q = (011) ,$\breve{P}$′∞

e = (101) ‘$\breve{P}$′∞ x = (10$\bar{1}$) ,P,∞.

		Berechnet	Beobachtet I.	Beobachtet II.
b : c =	(010)(001) =	x	97° 19	—
c : a =	(001)(100) =	x	87° 33	—
a : b =	(100)(010) =	x	99° 22	—
m : c =	(110)(001) =	87° 2$^1/_2$	87° 11	87° 3
m : b =	(110)(010) =	56° 31	56° 35	—
m : a =	(110)(100) =	42° 51	42° 54	—
x : c =	(1$\bar{1}$01)(001) =	53° 29	53° 29	—
x : b =	(1$\bar{1}$01)(010) =	87° 7	87° 1	—
x : a =	(1$\bar{1}$01)(100) =	x	38° 58	—
x : m =	(101$\bar{1}$)(110) =	51° 30	51° 31	—
e : c =	(101)(001) =	50° 26$^1/_2$	50° 29	50° 31
e : b =	(101)(0$\bar{1}$0) =	78° 19	78° 21	78° 24
e : a =	(101)(100) =	37° 6	37° 0	—
m : e =	(110)(101) =	57° 37	57° 34	—
e : x =	(101)(1$\bar{1}$01) =	76° 2$^1/_2$	76° 3	—
q : c =	(011)(001) =	x	50° 0	76° 2′
q : b =	(011)(010) =	47° 19	47° 19	—
q : a =	(011)(100) =	84° 36$^1/_2$	84° 36	—
m : q =	(110)(011) =	67° 11	67° 10	—
e : q =	(101)(011) =	71° 35	71° 32	—
q : x =	(011)(101) =	61° 18	61° 20	61° 23

Unter I sind die an den aus Traubensäure dargestellten Krystallen gewonnenen Werte, mit welchen ersichtlich diejenigen der aus den beiden Weinsäuren dargestellten Krystalle vollkommen übereinstimmen.

Die durchsichtigen, farblosen Krystalle sind entweder tafelförmig nach c = (001) und dann etwas gestreckt nach der Makrodiagonale, oder tafelförmig nach b = (010) und dann gestreckt nach der Brachidiagonale ausgebildet.

Auf der Fläche c = (001) bildet eine optische Auslöschungsrichtung, welche in der Ebene der optischen Axen gelegen ist, mit der Makrodiagonale (der Kante c x) Winkel von

77° 27 für Li 76° 49 für Na 76° 7 für Tl

und zwar in einem der Axenschiefe entgegengesetzten Sinne. Ferner tritt auf der Fläche c = (001) die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, aus und zwar gegen die Normale zu c nach vorn und links geneigt, aber so wenig, dass an einer Krystallplatte nach c = (001) der scheinbare Axenwinkel in Luft gemessen werden konnte und sich

Li	Na	Tl	
2 E = 85° 32	86° 17	87° 51	ergab.

Auf b = (010) bildet eine Auslöschungsrichtung mit der Brachidiagonale (der Kante b c) nach vorn unten einen Winkel von

3° 16 für Li 2° 33 für Na 2° 57 für Tl.

Beachtenswert ist die nahe Übereinstimmung der Zonen a c c x bei den Weinsäure- und Traubensäureäthern wie nachstehende Tabelle zeigt.

	Weinsäureäther	Traubensäureäther
a : e	37° 22	37° 6
e : c	50° 40	50° 26½
c : x	53° 6	53° 29
x : a	38° 52	38° 58.“

Die Aethylester der Diacetylweinsäuren verhalten sich demnach ganz analog den Methylestern, deren Vereinigung Anschütz[1]) beschrieben hat.

Da schon Anschütz[2]) die Beobachtung gemacht hat, dass der Diacetyltraubensäuremethylester in Benzol leichter löslich ist, als seine Componenten, führte ich mit den mir zur Verfügung stehenden analogen Aethylestern genauere Löslichkeitsbestimmungen aus. Die Wägungen der gesättigten alkoholischen Lösungen wurden in geschlossenen Gefässen ausgeführt, die Verdunstung geschah im Vacuumexsiccator bei einer Temperatur $t \leqq 17^0$.

Nachfolgende Tabelle stellt die Resultate zusammen:

Spec. Gew. des Alkohols bezogen auf Wasser derselben Temperatur = 0,7973.

Substanz	Temperatur	Gewicht der Lösung	Gewicht des Rückstandes	Gewicht des Lösungsmittels	Es lösen sich daher ungefähr in	
					Gew.-Th. Alkohol	Gew.-Th. Substanz
Diacetyl-R-Weinsäure-Diaethylester	0°	8,1957	0,3498	7,8459	7,8459 22,429 100,00	0,3498 1 4,458
Diacethyl-L-Weinsäure-Diaethylester	0°	8,1877	0,3525	7,8352	7,8352 22,227 100,00	0,3525 1 4,498
Diacetyl-Traubensäure-Diaethylester	0°	8,3648	0,8930	7,4718	7,4718 8,367 100,00	0,893 1 11,951
Diacetyl-R-Weinsäure-Diaethylester	17°	9,275	1,3325	7,9425	7,9425 5,96 100,00	1,3325 1 16,776
Diacetyl-Traubensäure-Diaethylester	17°	10,0982	4,4732	5,625	5,625 1,258 100,00	4,4732 1 79,523

1) Ann. 247, 111.

2) ibid.

Aus den angeführten Zahlenwerten ergiebt sich:

1. Die Löslichkeit der drei Ester nimmt von 0° bis 17° zu.

2. Diacetyl-Rechts- und Diacetyl-Linksweinsäurediaethylester besitzen gleiche Löslichkeit.

3. Diacetyltraubensäurediaethylester ist in Alkohol löslicher als seine Componenten.

Trotz seiner grösseren Löslichkeit also scheidets ich der Traubensäureester aus den vereinigten Lösungen seiner Componenten aus und nicht diese selbst, wiewohl ihre Löslichkeitsgrenze für die bestimmte Temperatur $t \leqq 17°$ überschritten ist.

Vereinigung der Diacetylweinsäureanhydride.

Die Vereinigung von Diacetyl-Rechts und Diacetyl-Linksweinsäureanhydrid wurde in Benzollösung ausgeführt. Das auskrystallisirende Traubensäurederivat durch den constanten Schmelzpunkt 122° identificirt.

Vereinigung der Diacetyl-Rechts- und Diacetyl-Links-tartranile und Tartranilsäuremethylester.

Der Versuch, Diacetyl-Rechtstartranil und Diacetyl-Linkstartranil zum Traubensäurederivat zu vereinigen, gelang unter diesen Bedingungen:

Gleiche Gewichtsteile der beiden Substanzen wurden zusammen fein gepulvert und im Reagensrohr im Paraffinbad erhitzt. Das Gemenge schmolz gegen 100°. Die Temperatur wurde hierauf durch etwa 10 Minuten auf 110° constant erhalten. Nach dem Erkalten bildet der Inhalt des Röhrchens eine wasserhelle glasige Masse, welche mit einem Glasstab geritzt und mit wenigen Tropfen Methylalkohol übergossen, alsbald krystallinisches Gefüge annahm. Aus heissem Methylalkohol krystallisirt schmolz das Pro-

duct bei 94—95° identisch mit dem aus Traubensäure dargestellten Präparat.

Unter ähnlichen Bedingungen gelingt die Darstellung des synthetischen Paratartranilsäure-methylesters durch Vereinigung seiner Componenten. Schmelzpunkt des synthetischen Esters 159—160°.

Es sei mir im Folgenden gestattet, die Resultate der vorliegenden Arbeit kurz zusammenzufassen.

Nach der Erledigung des präparativen Theils, dem ich auch die Darstellung der Weinsäureester zuzähle, war das Studium der Reaction von Anilin auf die Anhydride der Diacetylweinsäuren die eigentliche Aufgabe der Untersuchung. Der Umstand, dass es mir bisher nicht gelingen wollte, ein Anhydrid oder ein Anil der Diacetylmesoweinsäure direct darzustellen, führte zu mehreren Versuchen, welche auf das Gebiet der Maleïnsäure, Monobrommaleïnsäure und Isodibrombernsteinsäure übergreifen.

Der Versuch, die Maleïnanilsäure analog der Maleïnsäure zu oxydiren, führte nicht zum Derivat der Mesoweinsäure, sondern zum Zerfall des Moleküls an der Stelle der doppelten Bindung:

$$\underset{\text{Maleïnanilsäure}}{C_{10}H_9NO_3} + 4O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2O_4H_2} + \underset{\text{Oxanilsäure.}}{C_8H_7NO_3}$$

Es wird also durch den Eintritt des Anilins in das Molekül der Maleïnsäure das Verhalten gegen Kaliumpermanganat geändert.

Die Versuche zur Darstellung eines Diacetylmesotartranils führten zur Darstellung der Anilsäure und des Anils der Isodibrombernsteinsäure. Die Annahme einer analogen Structur für diese Säure und für Maleïnsäure wird gestützt durch die Identität der beiden Anile, welche einerseits

aus Isodibrombernsteinsäureanhydrid und Anilin, andrerseits durch Addition von Brom an Malëinanil dargestellt wurden. — Bei der versuchten Umsetzung des Isodibromsuccinanils mit Silberacetat ergab sich, dass statt dem Ersatz von Brom durch den Rest der Essigsäure CH_3COO- Abspaltung von Bromwasserstoff eintritt, unter Bildung eines Derivates der Monobrommalëinsäure. Das entstehende Monobrommalëinanil ist identisch mit dem Anil, welches aus Monobrommalëinsäureanhydrid und Anilin gewonnen wird. — Da dies Anhydrid aus gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure, diese aus Fumarsäure erhalten wurde, erscheint der Schluss vielleicht nicht unberechtigt, dass den beiden Reihen der Carboxylsäuren und isomeren Oxylactone ausser den gemeinsamen Anhydriden auch gemeinsame Anile zukommen. Folgende Übersicht würde diese Beziehungen wiedergeben:

Fumarsäure	(Malëinsäureanhydrid)	←	Malëinsäure
↓	Malëinanil		
	↓ $+Br_2$		
Dibrombern-	(Isodibrombernsteinsäure-Anhydrid)		Isodibrom-
steinsäure ↘	Isodibromsuccinanil		bernsteinsäure
	↓ $-HBr$		
Brommalëin-	(Monobrommalëinsäure-Anhydrid)		Isobrom-
säure	Monobrommalëinanil		malëinsäure

Die Vereinigung der beschriebenen Derivate der activen Weinsäuren zu den Derivaten der Traubensäure ist im letzten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung dargelegt. Diese Versuche bestätigen längst bekannte Gesetze. Auffallend war das Resultat, welches sich aus dem mit den Aethylestern der drei acetylirten Weinsäuren ausgeführten Versuch ergeben hat, dass nämlich die Bildung eines Traubensäurederivates aus den vereinigten Lösungen der Componenten nicht durch seine geringere Löslichkeit bedingt ist.

Für die Erklärung der Isomerie der vier Weinsäuren vom Standpunkt der Structurchemie aus konnte das Stu-

dium der Anile bis jetzt leider keinen Beitrag liefern. Die Darstellung eines von der Mesoweinsäure derivirenden Anhydrides oder Anils muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben, nach deren Ausgang sich vielleicht wird entscheiden lassen, ob für die Mesoweinsäure die Structur eines γ-Dioxylactons mit gleichem Recht angenommen werden darf, wie für die Maleïnsäure.

Vita.

Geboren wurde ich, Hans Reitter, katholischer Confession, am 21. November 1865. Meine Eltern sind J. B. Reitter und Betti, geb. Weissenberger.

Meine erste höhere Schulbildung erhielt ich am städtischen Real- und Obergymnasium des 6. Bezirkes zu Wien, welche Anstalt ich im Sommer 1883 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich an der k. k. Universität zu Wien dem Studium der Philosophie und Chemie zu widmen. Meine Studien setzte ich im Winter 1887 und Sommer 1888 an der hiesigen Universität fort und bezog hierauf die k. k. Universität zu Graz. Leider wurden hier meine Studien durch Krankheit ein Jahr lang unterbrochen. Seit dem Wintersemester 1889 bekleide ich am chemischen Institut der Universität zu Bonn die Stelle des 2. Unterrichtsassistenten für analytische Chemie.

Meine akademischen Lehrer waren die HH. Professoren und Docenten:

In Wien: Lieben, Czumpelik, Tschermak, Stefan, Brentano, Zimmermann.

In Bonn: Anschütz, Kekulé, Wallach.

In Graz: Skraup.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu grossem Dank verpflichtet. Ganz besonders aber spreche ich dem Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Aug. Kekulé und dem Herrn Prof. Dr. R. Anschütz, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, für die vielseitige Anregung, die mir von ihnen während meines Studiums zu Teil geworden, meinen herzlichsten Dank aus.

Thesen.

1. Die Traubensäure ist als Molekularverbindung aufzufassen.
2. Für das Isatin ist die Kekulé'sche Formel beizubehalten.
3. Die Anschauungen von Wislicenus betreffend den Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure sind nicht haltbar.
4. Die Victor Meyer'sche Auffassung der Isomerie der Benzildioxime ist zu verwerfen.